

法政大学学術機関リポジトリ
HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

分子動力学シミュレーションによる窒素の気液相境界

著者	後藤 優典, 片岡 洋右, 緒方 啓典
出版者	法政大学情報メディア教育研究センター
雑誌名	法政大学情報メディア教育研究センター研究報告
巻	34
ページ	6-8
発行年	2019-07-18
URL	http://doi.org/10.15002/00022796

分子動力学シミュレーションによる窒素の気液相境界

Gas-Liquid Phase Boundary of Nitrogen
by Molecular Dynamics Simulation後藤 優典¹⁾ 片岡 洋右^{1) 2)} 緒方 啓典^{1) 3)}
Yusuke Goto, Yosuke Kataoka, and Hironori Ogata¹⁾ 法政大学生命科学部環境応用化学科²⁾ 法政大学情報メディア教育研究センター³⁾ 法政大学マイクロナノテクノロジー研究センター

Molecular dynamics (MD) simulation was applied to find the gas-liquid phase boundary of nitrogen. A value close to the critical volume was estimated as the third intersection point in the Maxwell construction. Vapor pressure was obtained by MD simulation at this point. Calculated results were consistent with the experiment.

Keywords : Molecular dynamics, Nitrogen, Gas-liquid phase boundary, Maxwell construction

1. 緒言

気液相境界の密度は実験的または実験データをもとに導かれた状態式から求めることができる。分子動力学 (MD) シミュレーションでも気体液体の熱力学量を求めることができるので、本研究では MD シミュレーションを用いて窒素の気液相境界の密度を求めた。化学ポテンシャルの計算は非常に膨大な量になるので本研究では近似的な方法で求めた。

2. 理論

2.1 マクスウェル構成法

ファンデルワールスの式(1)から予測される等温線図をFigure 1 に示す。

$$p_r = \left[\frac{8T_r}{(3V_r - 1)} \right] - \left(\frac{3}{V_r^2} \right) \quad (1)$$

マクスウェルの構成法[1]では、水平線をその線の上と下のループが等面積になるように引く。このときの水平線が蒸気圧である。水平線と等温線との右端の交点が気相の体積を示す。左端の交点が液相

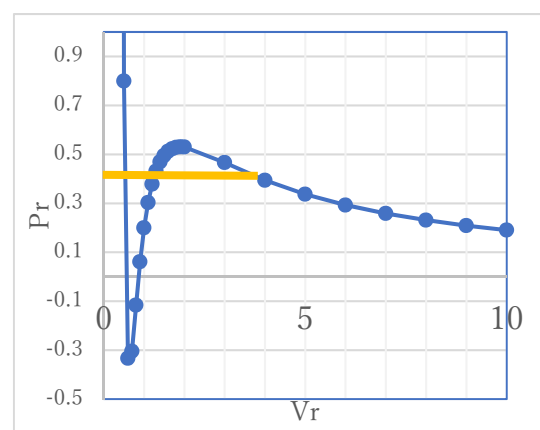


図 1 Van Der Waals の式における圧力等温線
Figure 1 Van Der Waals isotherm diagram

の体積を示す。第3の交点が臨界体積に近い値を示す。臨界体積は、ファンデルワールスの式によれば凝縮相の体積の約3倍である。そこで臨界体積を推定できれば与えられた温度に対する圧力をNTVアンサンブルMDシミュレーションから求めることができる。さらにその圧力と温度から指定した液相の安定な体積または気相の安定な体積をNTPアンサンブルMDシミュレーションから求めることができる[2]。

表 1 MD の計算条件

Table 1 MD calculation condition

アンサンブル	NTV, NTP
総ステップ数	10 万
時間刻み幅	1fs
分子内自由度	剛体
分子間ポテンシャル	Dreiding
基本セルの形状	立方体
基本セルに含まれる分子数	864
初期分子配置	ランダム
カットオフ距離	セル長の半分
ソフトウェア	SCIGRESS2.7.1

2.2 分子動力学法

分子に運動方程式を適用し、分子の挙動を直接求める数値解析的手法である。解析的には解けないため、時間 step ごとに数値的に解いている。

2.3 計算方法と計算条件

N_2 分子に対し NTV アンサンブル MD シミュレーションで温度と体積を一定にして近似的臨界密度で計算を行い、圧力とポテンシャルエネルギー (E_p) の平均値を求めた。NTP アンサンブル MD シミュレーションでは NTV アンサンブル MD シミュレーションで得られた圧力の平均値を用いて温度と圧力一定で計算をし、 E_p 、密度の平均値をそれぞれ求めた。

これらの計算を第 3 交点の密度として、 $d = 0.3, 0.2, 0.1, 0.15 \text{ g/cm}^3$ 、温度 $T = 70 \sim 150 \text{ K}$ に対して計算を行った。

MD の計算条件を表 1 に示す。分子内自由度を剛体と近似したのは、窒素は小さな分子であるため分子内振動は分子間相互作用には大きな効果を示さないと考えられるからである。

分子間ポテンシャルの Dreiding は広く有機化合物に適用されるものである。

3. 結果と考察

図2にNTVアンサンブルMDシミュレーションの結果を、図3にNTPアンサンブルMDシミュレーションの結果を、図4に図3を対数表示したグラフをそれぞれ示す。

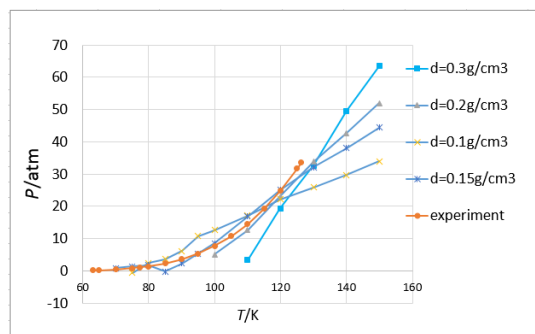


図 2 窒素の蒸気圧曲線

Figure 2 Nitrogen vapor pressure curve

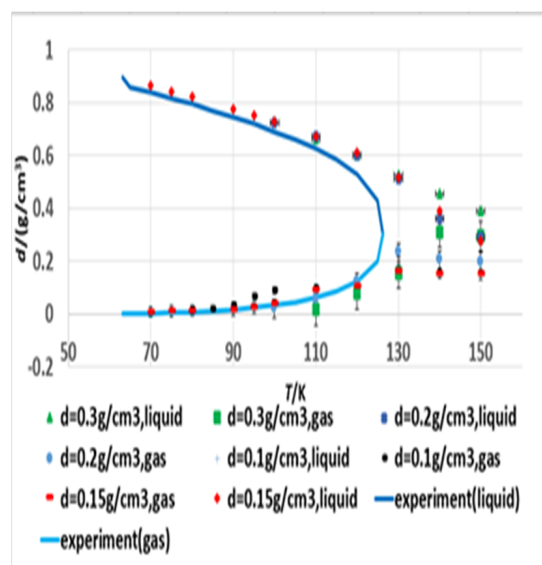


図 3 窒素気体と液体密度の温度依存性

Figure 3 Temperature dependence of nitrogen gas and liquid density

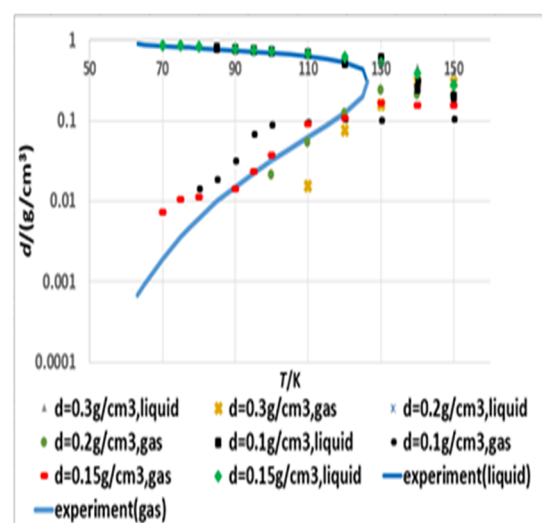


図 4 対数表示の窒素気体と液体密度の温度依存性

Figure 4 Temperature dependence of nitrogen gas and liquid density (logarithm)

図2より、文献の実験値[3]から今回計算した第3の交点の密度の中でより低温のところでは第3の交点の密度 0.1 g/cm^3 のときが最も実験値に近いことがわかった。第3の交点の密度 0.2 g/cm^3 のときでは 100 K から 120 K のとき最も実験値に近いことがわかった。このことから第3の密度 0.3 g/cm^3 では 130 K から 150 K の数値の信頼性も高く実験値に近いと考えられる。

図3より、 140 K 付近で第3の密度 0.3 g/cm^3 のとき液相と気相の線が接近していて、ほかの密度でも値が接近していることから 140 K 付近に臨界点があると考えられる。

図4より、第3の密度 0.1 g/cm^3 のときよりも、第3の密度 0.15 g/cm^3 のときのほうがより実験値に近い値を示している。

また図6より $T = 85 \text{ K}$ の分子配置では液相と気相が共存していることがわかる。しかし図5の $T = 120 \text{ K}$, $d = 0.1 \text{ g/cm}^3$ 分子配置では気相の1相状態であると推測できる。そのため第3の密度 0.1 g/cm^3 の計算の結果は、 120 K 以上では2相領域からはずれているためこの部分は利用しないものとする。図7から第3の交点の密度 0.15 g/cm^3 のとき 120 K のときに気相から液相へと変化していることがわかる。

4. 結言

本研究では、MD シミュレーションを用いて窒素の気液相境界を近似的に求めた結果、今回のモデルでは 140 K 付近に臨界点があることがわかった。

MD シミュレーションから実験値を説明できる蒸気圧と相境界密度を得ることができた。

参考文献

- [1] P. Atkins, J. d. Paula, 千原秀照・中村亘男 訳, “アトキンス物理化学 (上) 第 8 版”, 東京化学同人 (東京), 2014.
- [2] 片岡洋右, “分子動力学法による気液相平衡密度”, 法政大学情報メディア教育研究センター研究報告, Vol.34, 2019. (投稿中)
- [3] R. H. Perry and D. Green, “Perry’s Chemical Engineers’ Handbook”, six edition, McGraw-Hill (New York), p.42, 1985.

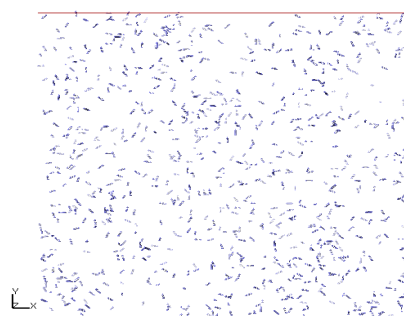


図 5 $T = 120 \text{ K}$, $d = 0.1 \text{ g/cm}^3$ の分子配置
Figure 5 Molecular configuration,
 $T = 120 \text{ K}$, $d = 0.1 \text{ g/cm}^3$

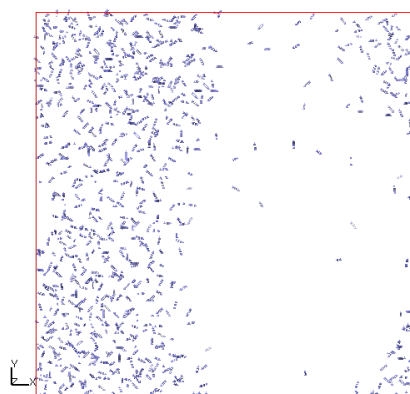


図 6 分子配置, $T = 85 \text{ K}$, $d = 0.15 \text{ g/cm}^3$
Figure 6 Molecular configuration,
 $T = 85 \text{ K}$, $d = 0.15 \text{ g/cm}^3$

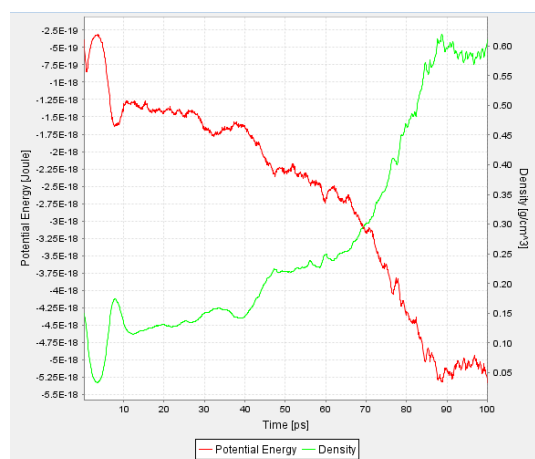


図 7 E_p と密度の時間経過,
 $T = 120 \text{ K}$, $d = 0.15 \text{ g/cm}^3$
Figure 7 E_p and density change vs time plot,
 $T = 120 \text{ K}$, $d = 0.15 \text{ g/cm}^3$